

*НАБИУЛЛИН РУСТЕМ РАШИТОВИЧ*

ПОЛУЧЕНИЕ МАСЛОБЕНЗОСТОЙКИХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА  
ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ И ПОЛИОЛЕФИНОВ  
МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ.

02.00.16 – Химия композиционных материалов.

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань - 2000

Работа выполнена на кафедре технологии синтетического каучука  
Казанского государственного технологического университета.

Научный руководитель:

доктор технических наук,  
профессор С.И. Вольфсон.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,  
профессор С.К. Курлянд.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА  
КФУ



0000947814

доктор химических наук,  
профессор О.В. Стоянов.

Ведущая организация:

ИХФ РАН им. Н.И. Семенова.

Защита состоится " 1 " марта 2000 года в 11<sup>30</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 063.37.01. в Казанском государственном  
технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал  
заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГТУ.

Автореферат разослан " 26 " апреля 2000 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат технических наук

Н.А. Охотина.

Актуальность темы. В последние годы в производстве полимерных композиционных материалов разрабатываются или применяются новые технологические процессы, направленные на повышение производительности труда за счет интенсификации, механизации и автоматизации производства, уменьшение отходов и вторичного использования сырья.

Одним из перспективных направлений является изготовление полимерных композиционных материалов из термоэластопластов (ТЭП). Эти полимеры обладают свойствами вулканизованных каучуков при эксплуатации и характеризуются легкостью переработки в изделия по технологии и с использованием оборудования для переработки термопластов. Производство изделий по традиционной резиновой технологии представляет собой в общем случае трехэтапную операцию: смешение исходных ингредиентов, формование изделия и его вулканизация. В ходе каждого процесса образуются отходы, которые трудно, а зачастую невозможно повторно использовать в производстве. В случае получения изделий из динамических термоэластопластов, отпадает необходимость в энергоемкой и дорогостоящей стадии вулканизации, ликвидируются отходы за счет возможности многократной переработки материалов без ухудшения их свойств, что обеспечивает значительное снижение стоимости готовой продукции.

Одним из наиболее доступных и дешевых способов получения композиционных материалов со свойствами термоэластопластов является смешение при определенных соотношениях эластомера и термопласта при температуре переработки последнего. Использование вулканизующих агентов и проведение процесса вулканизации в период смешения (способ так называемой "динамической вулканизации") позволяет получать материалы с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами, удовлетворяющих требованиям РТИ и способным легко перерабатываться по безотходной технологии переработки термопластов.

В настоящее время литературные данные о "динамических" термоэластопластах (ДТЭП) на основе бутадиен-нитрильного каучука и полиолефинов носят отрывочный или рекламный характер, отсутствует анализ зависимости свойств ДТЭП в процессе эксплуатации и повторной переработки, взаимосвязь структуры со свойствами композитов.

В связи с этим целью настоящей работы явилось: создание маслобензостойкого ДТЭП на основе отечественных крупнотоннажных бутадиен-нитрильного каучука с различным содержанием акрилонитрила и полиолефинов (полиэтилена, полипропилена) с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами, мало меняющихся при повторной переработке и действия агрессивных сред.

Для решения поставленной задачи рассматривали следующие вопросы:

- разработка оптимальных рецептурно-технологических параметров получения ДТЭП и его переработки;
- модификация полипропилена для улучшения совместимости смешиваемых фаз, при получении маслобензостойких ДТЭП;

- изучение плотности сшивки каучуковой фазы в зависимости от функционализации ПП и влияния эксплуатационных условий ДТЭП (термостарение, действия агрессивных сред);
- изучение структуры, физико-механических и эксплуатационных свойств и установления их взаимосвязи.

Научная новизна. Используя реологический метод, ДСК, ДТА, ИК, математическое планирование эксперимента разработан научно обоснованный подход к выбору оптимальных рецептурно-технологических факторов получения маслбензостойких ДТЭП на основе бутадиен-нитрильных каучуков и полиолефинов (ПЭ, ПП). Впервые для повышения совместимости полярного бутадиен-нитрильного каучука с неполярным полиолефином использовали модификацию полипропилена полиэфиром эндикового ангидрида.

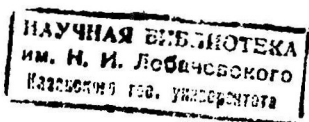
Изучены структура и морфология синтезированных ДТЭП в зависимости от соотношения и природы смешиваемых полимерных пар, условий смешения, функционализации полипропилена. Установлена взаимосвязь структуры с физико-механическими и эксплуатационными свойствами ДТЭП.

Практическая значимость работы состоит в том, что создан маслбензостойкий ДТЭП на основе отечественных крупнотоннажных бутадиен-нитрильных каучуков и модифицированного полипропилена, а также бутадиен-нитрильного каучука и экструзионного полиэтилена высокой плотности. Производство ДТЭП является безотходным. потребление электроэнергии сокращается за счет совмещения стадии смешения и вулканизации. Разработанные композиционные материалы нашли применение в качестве маслбензостойких прокладочных материалов взамен резины на основе нитрильного каучука.

Структура диссертации. Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 137 страниц машинописного текста, 20 таблиц и 20 рисунков. Список литературы включает 178 наименований.

Апробация работы и публикации. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: На всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" г. Саратов 1997 г.; пятой юбилейной Российской научно-практической конференции резинщиков "Сырье и материалы для резиновой промышленности. Настоящее и будущее", г. Москва, 1998 г.; девятой международной конференции молодых ученых "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений" г. Казань 1998 г.; Polymerwerkstoffe'98 Germany, Merseburg, 1998; European Conference on Macromolecular Physics "Morphology and Micromechanics of Polymers" Germany, Merseburg, 1998.

Материалы диссертации опубликованы в 11 работах, в том числе в 4 статьях.





## Объекты и методы исследования.

В качестве объектов исследования выбраны отечественные промышленные бутадиен-нитрильный каучук с различным содержанием нитрил акриловой кислоты и изотактический полипропилен, полиэтилен высокого и низкого давления.

В работе использовали методы исследования: реологический, дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК), дифференциально-термический анализ (ДТА), ИК-спектроскопия, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, масс-спектроскопия, золь-гель анализ, стандартные методы исследования физико-механических свойств.

## Основные результаты работы.

Получение ДТЭП на основе бутадиен-нитрильных каучуков и полиэтилена.  
Структура и свойства.

Известно, что свойства механических смесей зависят от условий получения, химической и молекулярной природы смешиваемых полимеров, уровня гетерогенности и т.д.

В этой связи для получения ДТЭП с наилучшими свойствами, воспроизводимыми при повторной переработке, необходимо, прежде всего, исследовать влияние условий получения и состава на их структуру и свойства и выбрать оптимальные рецептурно-технологические параметры изготовления и переработки ДТЭП.

В результате проведенных многочисленных предварительных экспериментов была отработана базовая рецептура композиций на основе СКН и полиолефинов, особенностью которой заключается в использовании малых дозировок вулканизующего агента и повышенных дозировок ускорителей вулканизации.

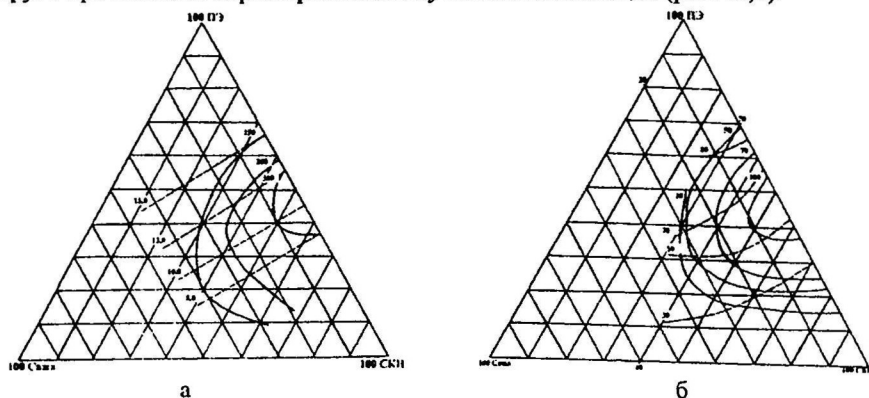
Далее для получения оптимальных свойств ДТЭП на основе СКН подбирали тип полиолефина, который наилучшим образом совмещается с эластомером и дает хорошие физико-механические и технологические свойства. С этой целью проверяли полиэтилены различных марок: ПЭВД 15303-003, ПЭВД 15803-020, ПЭВД 16803-070, ПЭНД 277-73(литьевой), ПЭНД "вестален" (экструзионный). Смешение проводили при начальной температуре в смесительной камере пластикордера "Brabender PL-2000" 130°C и скорости вращения роторов 90 об/мин.

Композиции с ПЭНД имеют более высокие физико-механические свойства, чем с ПЭВД. При этом поверхность экструдата получается ровней и без обрывов по длине.

Считается, что чем меньше различие вязкостей эластомера и термопласта, тем лучше смешение, выше степень гомогенизации и однородность композиций.

Поскольку различие вязкостей ПЭНД и СКН меньше, чем вязкость ПЭВД и СКН, можно понять и объяснить более высокие физико-механические и технологические показатели первой пары полимеров. У экструзионного ПЭНД физико-механические показатели выше, чем у литьевого ПЭНД, что связано с более высокой молекулярной массой экструзионного полиэтилена.

Для определения оптимального соотношения между СКН-ПЭНД экстр. и сажей использовался метод "треугольника" состав – свойства. С помощью этого метода можно исследовать влияние соотношения полиэтилена, каучука, сажи, на упруго-прочностные характеристики получаемых композиций (рис. 1а,б).



— условная прочность при разрыве, МПа; — сопротивление раздиру, кН/м;  
 ---- относительное удлинение, %. ---- остаточное удлинение, %.

Рисунок 1. Диаграмма зависимости между СКН-ПЭНД экстр., сажей на упруго-прочностные свойства получаемых ДТЭП.

Анализ диаграмм показал, что лучшими упруго-прочностными свойствами обладают композиции при соотношениях ингредиентов: каучук 40÷60 м.ч., полиэтилен 40÷60 м.ч., сажа 0÷20 м.ч.

Для определения оптимальных технологических параметров получения ДТЭП варьировали число оборотов роторов и время непосредственно динамической вулканизации.

Структура граничного слоя зависит от условий получения ДТЭП, о чем свидетельствует изменение величины теплового эффекта образования межфазного слоя в зависимости от продолжительности динамической вулканизации (табл. 1), скорости смешения (рис. 2).

Таблица 1.

Влияние продолжительности динамической вулканизации на упруго-прочностные свойства ДТЭП (соотношение СКН : ПЭНД=50:50).

Время динамической вулканизации	Каучук	Условная прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
1	2	3	4	5
Начало	СКН - 18	4.7	80	4
	СКН - 26	4.3	85	4
	СКН - 40	4.2	80	4

1	2	3	4	5
Максимум	СКН - 18	7.9	100	20
	СКН - 26	7.8	125	32
	СКН - 40	7.8	120	40
Конец	СКН - 18	11.8	300	80
	СКН - 26	10.4	250	60
	СКН - 40	9.3	200	40

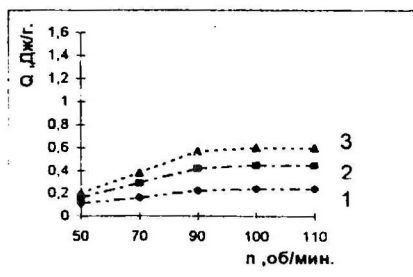


Рисунок 2. Зависимость теплового эффекта образования межфазного слоя от скорости смешения.

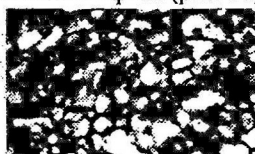
1 - ДТЭП на основе СКН-18 и ПЭНД (50:50 мас. ч.), 2-ДТЭП на основе СКН-26 и ПЭНД (50:50 мас. ч.), 3-ДТЭП на основе СКН-40 и ПЭНД (50:50 мас. ч.).

Анализ данных рис. 2 и табл. 1 показал, что лучшими физико-механическими свойствами обладают композиции, полученные при частоте вращения роторов 90-100 об/мин и продолжительности динамической вулканизации на 3-5 мин. превышающей время достижения максимума кинетической кривой «крутящий момент-время».

Методами электронной микроскопии показано, что морфология ДТЭП отличается от морфологии смесевых термоэластопластов аналогичного состава и полученных в идентичных условиях. Для смесевых термоэластопластов характерна двухфазная структура - сочетание бесструктурной матрицы с диспергированным в ней компонентом (рис. 3а). Структура ДТЭП представляет собой также гетерогенную структуру, где вулканизированные частички каучука достаточно равномерно распределены в непрерывной фазе полиолефина (рис. 3б).



а 10 мкм  
5 мкм



б 10 мкм  
5 мкм

Рисунок 3. Электронно-микроскопические фотографии.

- а) – смесевые термоэластопласты (СКН-26 : ПЭНД=50:50);
- б) – динамические термоэластопласты (СКН-26 : ПЭНД=50:50).

В условиях динамической вулканизации с использованием высокоскоростного смесительного оборудования сшивание макромолекул каучука происходит при непрерывном сдвиговом перемешивании. При этом в результате механохимических процессов вулканизованная каучуковая фаза разрывается с образованием дисперсии микрогелевых частиц сшитого каучука в непрерывной фазе термопласта. Между двумя фазами формируется граничный слой, возникновение которого обусловлено взаимной диффузией и растворением сегментов и макромолекул исходных соединений.

Особенности строения ДТЭП подтверждаются теплофизическими исследованиями композиций с помощью метода ДСК. Площадь пика плавления на термограмме пропорциональна эндотермическому эффекту и характеризует степень кристалличности материала.

Исследовали термограммы ДСК аморфного каучука СКН, частично кристаллического ПЭНД и ДТЭП, полученного на их основе. СКН является аморфным эластомером, термограмма которого представляет прямую линию. Термограмма ПЭНД имеет эндопик при температуре 124<sup>0</sup>С. Термограмма ДТЭП имеет два эндопика: основной в области температуры 124<sup>0</sup>С, и небольшой эндопик в области температур 80-90<sup>0</sup>С. Наличие низкотемпературного пика, отсутствующего у исходных компонентов, по-видимому связано с наличием некоторых упорядоченных образований ПЭНД. С увеличением содержания нитрильных групп в СКН возрастает величина теплового эффекта образования межфазного слоя на границе раздела с 0,23 Дж/г для СКН-18 до 0,61 Дж/г для СКН-40.

Далее, на основе выбранной оптимальной рецептуры и технологии получения были разработаны ДТЭП на основе бутадиен-нитрильных каучуков и полиэтилена, и проведены физико-механические испытания композиций в зависимости от содержания эластомерной и полиолефиновой фазы (табл. 2).

Таблица 2.

Упруго-прочностные показатели ДТЭП на основе СКН и ПЭНД при различном содержании эластомерной и полиолефиновой фазы.

Показатели	Содержание ПЭНД, %						
	20	30	40	50	60	70	80
I	2	3	4	5	6	7	8
Условная прочность при разрыве, МПа:							
СКН-18	5,7	6,7	8,8	11,8	11,9	12,0	12,1
СКН-26	6,2	7,8	8,8	10,5	10,0	10,2	10,7
СКН-40	4,5	7,6	7,6	9,3	9,5	10,3	10,0
Относительное удлинение при разрыве, %:							
СКН-18	65	80	120	300	245	235	270
СКН-26	60	120	160	250	260	270	265

Продолжение табл.2

1	2	3	4	5	6	7	8
СКН-40	50	50	70	200	210	190	190
Относительное остаточное удлинение, %:							
СКН-18	8	18	44	80	80	100	100
СКН-26	20	20	32	60	60	100	116
СКН-40	12	12	40	40	60	80	100

Из данных представленных в табл. 2., видно, что при увеличении содержания ПЭ в композициях наблюдается увеличение значений условной прочности и относительного удлинения при разрыве, но также увеличивается и относительное остаточное удлинение. На наш взгляд, оптимальными упруго-прочностными показателями обладает композиция при соотношении фаз эластомер- термопласт (СКН : ПЭНД) 50:50.

Так как бутадиен-нитрильные каучуки в основном применяются для изготовления различных маслбензостойких резинотехнических изделий – рукавов, прокладок, амортизаторов, манжет и т.д., представлялось интересным исследовать влияния различных агрессивных сред бензин А76, тосол 40А, толуол, бутанол, масло двигательное на ДТЭП на основе СКН и ПЭНД при соотношении 50:50. Испытания проводили и при остаточной деформации сжатия при 25% при температурах: 23<sup>0</sup>С, 70<sup>0</sup>С, 125<sup>0</sup>С в течение 72 часов. Результаты испытаний в сравнении со свойствами резины на основе нитрильного каучука используемой на "Автовазе" (резиновая смесь №26-45), представлены в табл. 3.

Таблица 3.

Сравнительные характеристики ДТЭП на основе СКН и ПЭНД (50:50) и резины на основе СКН.

Наименование показателей	ДТЭП на основе СКН и ПЭНД			Резина 26-45
	СКН-18	СКН-26	СКН-40	
1	2	3	4	5
Прочность при разрыве, МПа:	11,8	10,4	9,3	12
Сопротивление раздиру, кН/м:	42,7	38,1	34,8	30
Относительная остаточная деформация при 25% статической деформации сжатия в течении 72 час., %:				
23 <sup>0</sup> С:	14,7	15,1	10,5	-
70 <sup>0</sup> С:	16,9	18,5	17,9	80
125 <sup>0</sup> С:	22,1	24,4	23,9	-
Стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию агрессивных сред в течении 72 час., %:				
тосол 40А, 23 <sup>0</sup> С:	11,3	11,7	11,3	13

Продолжение табл.3

1	2	3	4	5
бензин А76, 23 <sup>0</sup> С:	6,2	6,2	6,2	7,5
масло двигательное				
23 <sup>0</sup> С:	5,5	5,7	5,8	8
70 <sup>0</sup> С:	5,9	6,4	5,7	9
125 <sup>0</sup> С:	6,0	7,1	6,2	10
Толуол				
23 <sup>0</sup> С:	45,2	41,7	32,1	-
70 <sup>0</sup> С:	46,0	43,2	33,3	-
Бутанол				
23 <sup>0</sup> С:	7,9	6,1	5,5	-
70 <sup>0</sup> С:	7,6	6,1	5,8	-

В сравнении с резиной №26-45, разработанный ДТЭП на основе СКН:ПЭНД в соотношении 50:50, имеет практически одинаковую условную прочность при разрыве, превосходит её по сопротивлению раздиру, уменьшилась относительная остаточная деформация при 25% статической деформации сжатия.

Получение ДТЭП на основе бутадиен-нитрильных каучуков и полипропилена.  
Структура и свойства.

Для повышения упруго-прочностных, эксплуатационных характеристик и расширения температурного интервала работоспособности маслбензостойких ДТЭП, представлялось интересным исследовать композиции на основе СКН и ПП.

Смешение проводили в смесительной камере пластикордера "Brabender PL-2000" при начальной температуре 180<sup>0</sup>С. Оптимальные технологические параметры смешения были выбраны исходя из условий смешения СКН с ПЭ: скорость вращения роторов 95 об/мин, продолжительность смешения на 3-5 мин. превышало время достижения максимума кинетической кривой "крутящий момент-время".

Получаемые композиции на основе бутадиен-нитрильных каучуков и полипропилена имеют неудовлетворительные эластические свойства (табл. 4). Совмещение полярного каучука с неполярным полиолефином действует таким образом, что получается система с грубыми частицами каучука в полиолефиновой матрице, которая обладает нежелательным комплексом свойств. Для увеличения сродства смешиваемых полимеров, как правило вводят низкомолекулярные добавки с различными функциональными группами. В частности, для повышения совместимости системы нитрильный каучук-полипропилен (СКН-ПП) за рубежом добавляют промышленно выпускаемые олигомеры, содержащие по концам нитрильную и алифатическую группы, что позволяет получать ДТЭП с размерами частиц сшитого каучука в 1 нм. В связи с отсутствием в России таких олигомеров для повышения совместимости системы СКН-ПП в данной работе проводилась функционализация полипропилена полиэфиром эндикового ангидрида.\*

\* Полиэфир эндикового ангидрида получен проф. Симуиловым Я.Д. с сотрудниками.

Ставка делалась на то, что в результате взаимодействия нитрильной группы каучука с гидроксильной группой ПЭА в модифицированном ПП улучшается совместимость каучуковой и полиолефиновой фазы.

С помощью метода масс-спектропии было установлено, что использованный в настоящей работе олигоэфир на основе эндикового ангидрида и глицерина в своей основной массе представляет собой неполный эфир.

В ходе радикального иницирования полипропилена полученные радикалы, атакуют напряженную норборненую связь. При этом возникают пришитые к макромолекуле ПП фрагменты, содержащие в своем составе группы, способные образовывать водородные связи с атомами азота нитрильных групп каучуков СКН. Энергия водородных связей существенно превосходит энергию ван-дер-ваальсовых взаимодействий, что позволяло надеяться на улучшение совместимости каучуков СКН с модифицированным ПП по сравнению с обычным ПП.

Контроль за модификацией ПП удобно вести методом ИК- спектроскопии. В ходе реакции в структуру ПП вводятся фрагменты, содержащие карбонильную группу (в сложных эфирах, в карбоксиле), которая имеет полосу поглощения в области  $1710-1740\text{ см}^{-1}$ .

Методом ИК-спектроскопии проводились исследования исходного ПП и ПП модифицированного (ППм).

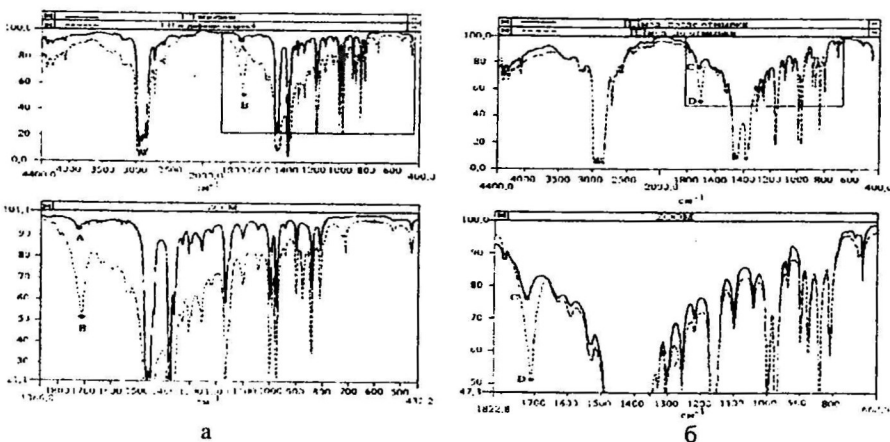


Рисунок 4. ИК-спектры.

а) ИК-спектры исходного ПП и ПП модифицированного.

б) ИК-спектры ПП модифицированного до и после отмывки.

На рис. 4а представлены спектры поглощения исходного ПП и модифицированного. Как видно, из рис. 4а для исходного ПП в т. А, которая находится в пределе частоты волны  $\nu=1710-1720\text{ см}^{-1}$ , наблюдается небольшой пик.

Для модифицированного ПП в т. В наблюдается резко вырожденный пик, находящийся в том же пределе частоте волны.

С целью выяснения того, не происходит ли при модификации ПП образования одной лишь смеси реагентов, на установке Сокслета проводили экстракцию модифицированного образца в среде кипящего ацетона в течении 4 часов. Высушенные образцы вновь исследовались методом ИК-спектроскопии (рис. 46). Процесс экстракции действительно приводит к уменьшению интенсивности полосы карбонильного поглощения, тем не менее ее полного исчезновения не происходит.

Указанные данные свидетельствуют о том, что процесс модификации ПП сопровождается химическим взаимодействием олигоэфира и макромолекул ПП.

В табл. 4, представлены упруго-прочностные и физико-механические свойства ДТЭП, полученного на основе бутадиен-нитрильных каучуков с различным содержанием акрилонитрила, "чистого" и модифицированного нами полипропилена.

Таблица 4.

Упруго-прочностные характеристики ДТЭП на основе СКН и ПП.

СКН-18/ ПП	СКН-18/ ППмод.	Условная прочность при разрыве, МПа		Относительное удлинение, %		Относительное остаточное удлинение, %	
1	2	3	4	5	6	7	8
70/30	70/30	3,7	6,6	122	191	16	12
60/40	60/40	4,4	8,4	80	188	12	21
50/50	50/50	7,2	11	62	192	12	30
40/60	40/60	9,9	11,3	50	139	8	14
30/70	30/70	12,7	13,4	35	105	8	13
20/80	20/80	14,7	15,8	15	64	4	11
СКН-26/ ПП	СКН-26/ ППмод.	Условная прочность при разрыве, МПа		Относительное удлинение, %		Относительное остаточное удлинение, %	
70/30	70/30	3,2	6,1	48,3	150	11	12
60/40	60/40	5,1	7,4	35	126	8	14
50/50	50/50	7,2	9,7	30	112	8	17
40/60	40/60	9,0	10,5	22	108	8	12
30/70	30/70	12,7	13,1	10	97	4	12
20/80	20/80	13,5	14,5	10	64	4	9
СКН-40/ ПП	СКН-40/ ППмод.	Условная прочность при разрыве, МПа		Относительное удлинение, %		Относительное остаточное удлинение, %	
70/30	70/30	3,4	6,1	27	123	4	9
60/40	60/40	4,3	6,7	32	113	8	12
50/50	50/50	6,5	9,1	55	109	16	16
40/60	40/60	8,6	10,4	32	104	10	12
30/70	30/70	12,1	13,0	13	74	5	11
20/80	20/80	13,1	14,4	5	62	4	9



Из данных представленных в табл. 4 следует, что композиции на основе ППмод., имеют физико-механические свойства на 30-50% выше свойств композиций, полученных на основе исходного ПП. Особенно существенно улучшается такой важный показатель как относительное удлинение при разрыве.

Очевидно, что повышение упруго-прочностных характеристик при получении ДТЭП на основе бутадиен-нитрильного каучука и модифицированного полипропилена (табл. 4), связано со структурой вулканизационной сетки, в частности, с плотностью сшивки эластомерной фазы (табл. 5).

Таблица 5

Плотность цепей вулканизационной сетки в ДТЭП ( $\nu \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>) на основе исходного и модифицированного ПП.

Тип ДТЭП	Соотношение каучук : полиолефин					
	70:30	60:40	50:50	40:60	30:70	20:80
СКН-18 : ПП	0,565	0,971	1,895	3,226	4,246	5,074
СКН-18 : ПП <sub>м</sub>	0,852	1,327	2,198	3,361	5,189	6,186
СКН-26 : ПП	0,447	0,519	1,012	1,136	3,725	4,324
СКН-26 : ПП <sub>м</sub>	0,633	1,056	1,546	2,365	4,081	4,986
СКН-40 : ПП	0,361	0,492	0,920	1,251	2,185	3,172
СКН-40 : ПП <sub>м</sub>	0,487	0,699	1,174	1,568	2,778	4,186

Из данных табл. 5 видно, что плотность сшивки вулканизационной сетки в ДТЭП с модифицированным ПП действительно выше.

Кроме того,  $\nu$  возрастает с повышением содержания ПП в ДТЭП. Последнее связано с тем, что с уменьшением содержания каучука в ДТЭП увеличивается процентное соотношение вулканизирующей системы по отношению к каучуку, поскольку дозировка вулканизирующей системы бралась постоянной для всех соотношений каучук : полиолефин.

В связи с тем, что разработанные композиции предполагается эксплуатировать при повышенных температурах и в среде агрессивных сред, представлялось важным изучить влияние эксплуатационных условий на плотность цепей вулканизационной сетки ДТЭП.

Термостарение образцов ДТЭП проводили в течение 72 часов при температурах 70°C и 125°C. Набухание образцов проводили в тосоле, бензине, моторном масле. Полученные данные свидетельствуют о повышении  $\nu$  с повышением температуры, что видимо связано с довулканизацией эластомерной фазы.

Действие агрессивных сред приводит к снижению параметра  $\nu$ , за счет деструкции вулканизационной сетки. С повышением содержания акрилонитрила в каучуке возрастает стойкость ДТЭП к действию агрессивных сред.

Качественно морфология термоэластопластов на основе СКН и ПП<sub>м</sub> практически не отличается от морфологии термоэластопластов СКН с ПЭ. Структура ДТЭП представляет собой гетерогенную структуру, где вулканизированные частички каучука достаточно равномерно распределены в непрерывной фазе полиолефина.

Для изучения особенностей морфологии ДТЭП на основе СКН и ПП<sub>м</sub>

проводили теплофизические исследования композиций методом ДТА. Площадь пика плавления на термограмме пропорциональна эндотермическому эффекту и характеризует степень кристалличности материала.

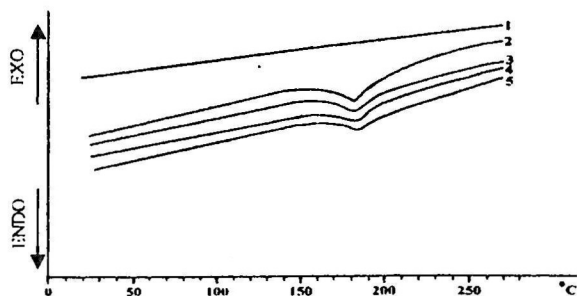


Рисунок 5. Термограммы СКН-26, ППМ и ДТЭП на их основе.

1 – СКН-26; 2 – ППМ; 3 – ДТЭП (СКН-26 : ППМ=30 : 70); 4 – ДТЭП (СКН-26 : ППМ=50 : 50); 5 – ДТЭП (СКН-26 : ППМ=70 : 30).

На рис. 5. представлены термограммы аморфного каучука СКН, частично кристаллического ППМ и ДТЭП, полученного на их основе. СКН является аморфным эластомером, термограмма которого представляет прямую линию. Термограмма ППМ имеет эндопик при температуре  $180^{\circ}\text{C}$ . Термограмма ДТЭП с различным соотношением каучук : полиолефин имеют эндопик также при  $180^{\circ}\text{C}$ , однако величина теплового эффекта уменьшается с уменьшением содержания полипропилена (табл. 6). Как уже отмечалось ранее, одной из возможных причин этого эффекта является расходование части полипропилена на образование межфазного слоя на границе раздела фаз.

Так же представлялось интересным провести теплофизические исследования фазы термопласта в композициях после их термического старения в горячем воздухе, а также после выдержки образцов в агрессивных средах в течение 72 часов. Это тем более важно, что в литературе приводятся противоречивые данные о влиянии процесса старения на свойства ДТЭП. Так указывается, что в процессе термостарения пики плавления полиэтиленовой фазы смещаются в сторону более высоких температур.

Термограммы ДТА, ДТЭП различного состава до и после старения свидетельствует о том, что смещение пиков плавления происходит только при температуре  $125^{\circ}\text{C}$  и в сторону более низких температур. По-видимому, при действии высоких температур происходит перестройка кристаллической структуры ПП с уменьшением степени кристалличности и размеров кристаллитов (табл. 7).

Для всех типов ДТЭП старение в агрессивных средах приводит к некоторому смещению пиков плавления в сторону более низких температур, причем это смещение тем больше, чем выше температура (табл. 8). Это связано, видимо, с тем,

что высокотемпературное воздействие растворителей приводит не только к разрушению вулканизационной сетки эластомерной фазы, но и к разрушению кристаллической фазы полипропилена с уменьшением степени кристалличности (табл. 8).

Таблица 6.

Степень кристалличности ДТЭП на основе СКН и ППм в зависимости от соотношений каучук : полипропилен.

Типы	Теплота плавления ППм в композициях $\Delta H$ , Дж/г	Теплота плавления в пересчете на чистый ППм $\Delta H$ , Дж/г	Степень кристалличности ППм в композициях $\alpha$ , %	Степень кристалличности в пересчете на чистый ППм $\alpha$ , %	Температура плавления максимума пика, $^{\circ}\text{C}$
ППм		167,2		61,6	180
СКН-26:ППм=30:70	85,3	117,1	31,4	43,1	180
СКН-26:ППм=50:50	74,4	83,7	27,4	30,8	180
СКН-26:ППм=70:30	45,4	50,2	16,7	18,5	180

Таблица 7.

Влияние термического старения на изменение степени кристалличности полиолефиновой матрицы ДТЭП.

Вид воздействия	Степень кристалличности ППм в композициях $\alpha$ , %	Степень кристалличности в пересчете на чистый ППм $\alpha$ , %	Температура плавления максимума пика, $^{\circ}\text{C}$
После термического старения в течение 72 часов: при $70^{\circ}\text{C}$ :			
СКН-26:ППм=70:30	16,4	18,3	180
СКН-26:ППм=50:50	27,1	30,5	180
СКН-26:ППм=30:70	31,1	42,6	180
при $125^{\circ}\text{C}$ :			
СКН-26:ППм=70:30	15,8	17,8	173
СКН-26:ППм=50:50	26,6	29,7	173
СКН-26:ППм=30:70	30,6	41,6	173

Таблица 8.

Влияние воздействия агрессивных сред на изменение степени кристалличности полиолефиновой матрицы ДТЭП.

Вид воздействия	Степень кристалличности ППм в композициях $\alpha$ , %	Степень кристалличности в пересчете на чистый ППм $\alpha$ , %	Температура плавления максимума пика, $^{\circ}\text{C}$
1	2	3	4
Тосол при $23^{\circ}\text{C}$ :			
СКН-26:ППм=70:30	15,5	17,6	178
СКН-26:ППм=50:50	26,3	29,4	175
СКН-26:ППм=30:70	30,4	41,1	175
Тосол при $70^{\circ}\text{C}$ :			
СКН-26:ППм=70:30	15,3	17,4	173
СКН-26:ППм=50:50	26,0	29,1	170
СКН-26:ППм=30:70	30,2	40,7	170
Масло двигательное при $23^{\circ}\text{C}$ :			
СКН-26:ППм=70:30	14,2	16,6	178
СКН-26:ППм=50:50	24,9	27,6	175
СКН-26:ППм=30:70	29,1	38,6	175
Масло двигательное при $70^{\circ}\text{C}$ :			
СКН-26:ППм=70:30	13,1	15,7	170
СКН-26:ППм=50:50	23,8	26,2	170
СКН-26:ППм=30:70	28,2	36,7	172
Масло двигательное при $125^{\circ}\text{C}$ :			
СКН-26:ППм=70:30	11,9	14,9	168
СКН-26:ППм=50:50	22,9	24,8	168
СКН-26:ППм=30:70	27,2	34,8	170

Для всех типов ДТЭП независимо от их состава в процессе термического старения значения условной прочности при разрыве несколько возрастает, что коррелирует с величиной плотности вулканизационной сетки.

Так как, бутадиен-нитрильные каучуки в основном применяются для изготовления различных масло- бензостойких резинотехнических изделий –рукавов, прокладок амортизаторов, манжет и т.д., представлялось важным исследовать влияние различных агрессивных сред на упруго-прочностные свойства смешиваемых ДТЭП. Полученные композиции помещали в жидкие агрессивные среды в ненагруженном состоянии на 72 часа при различных температурах:  $23^{\circ}\text{C}$ ,  $70^{\circ}\text{C}$ ,  $125^{\circ}\text{C}$ . Агрессивными средами были выбраны: бензин Аи-93, тосол 40А, толуол, бутанол, масло двигательное. Полученные данные свидетельствуют, что

оптимальным комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств, на наш взгляд обладают композиции ДТЭП при соотношении каучук : полипропилен (60÷40) : (40÷60).

В табл. 9 представлены результаты сравнительных испытаний нитрильных резиновых смесей №7-57-5005 и №7-57-5006, используемых для производства резино-технических изделий контактирующих с тосолом и маслом двигателным, с ДТЭП при соотношении СКН-ППМ=50:50.

Таблица 9.

Основные упруго-прочностные показатели ДТЭП на основе СКН-ППМ=50:50 в сравнение с резиновыми смесями выпускаемых в АО "КВАРТ".

Показатели	ДТЭП			р/с	р/с
	СКН-18:ППМ	СКН-26:ППМ	СКН-40:ППМ	7-57-5005	7-57-5006
1	2	3	4	5	6
Условная прочность при разрыве, МПа. при 23 <sup>0</sup> С:	11,0	9,7	9,1	11,8	118
Сопротивление раздиру, кН/м:	40,6	32,8	32	29,4	29,4
Относительная остаточная деформация при 25% статической деформации сжатия в течение 72 час.,% при 23 <sup>0</sup> С:	14	14,6	15,2	-	-
при 70 <sup>0</sup> С:	18,5	19,1	19,5	-	-
при 125 <sup>0</sup> С:	21,8	21,9	23,2	50	50
Условная прочность при разрыве после воздействия агрессивных сред в течение 72 час., МПа:					
<u>бензин</u> Аи-93 при 23 <sup>0</sup> С:	9,6	7,4	7,4	-	-
<u>тосол</u> 40А при 23 <sup>0</sup> С:	11,3	10,2	9,7	-	-
<u>тосол</u> 40А при 70 <sup>0</sup> С:	10,5	7,5	7,3	-	9,4
<u>масло двигателное</u> при 23 <sup>0</sup> С:	12,0	9,7	7,6	-	-
<u>масло двигателное</u> при 70 <sup>0</sup> С:	10,2	7,4	7,0	-	-
<u>масло двигателное</u> при 125 <sup>0</sup> С:	9,3	6,1	5,3	8,2	-

Разработанные композиции ДТЭП в сравнении с резиновыми смесями имеют практически одинаковую условную прочность при разрыве, превосходят по сопротивлению разрыву, остаточной деформации при 25% сжатии, по стойкости к действию агрессивных сред

Одним из важных достоинств ДТЭП является безотходность их производства,

т.е. возможность многократной переработки. На рис. 6 представлены упруго-прочностные характеристики синтезированных ДТЭП после многократной (до 5 раз) переработки.

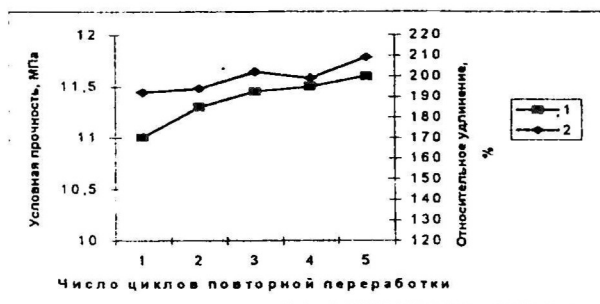


Рисунок 6. Упруго-прочностные характеристики ДТЭП на основе СКН-18:ППМ=50:50 после многократной переработки.

1 – условная прочность при разрыве, МПа; 2 – относительное удлинение, %.

Из данных представленных в рис. 6 видно, что при переработке материала до 5 раз, его упруго-прочностные показатели изменяются не значительно и даже наблюдается некоторое увеличение свойств, что связано, по-видимому, с уменьшением размеров вулканизованных частиц каучука и более равномерным их распределением в непрерывной фазе полиолефина. Стабильность свойств ДТЭП при многократной переработке подтверждается реологическими исследованиями синтезированных композиций. На рис. 7, представлены вязкостные характеристики ДТЭП в зависимости от числа циклов повторной переработки.

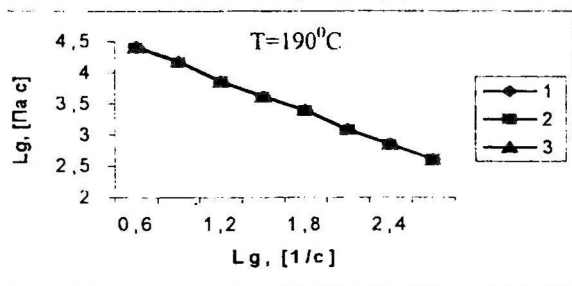


Рисунок 7. Зависимость вязкости от скорости сдвига при многократной переработке ДТЭП на основе СКН-18 и ППМ=50:50.

1 – исходный; 2 – 2-х кратная переработка; 3 – 5-ти кратная переработка.

Отсюда следует, что разработанные композиции ДТЭП возможно многократно перерабатывать без заметного ухудшения упруго-прочностных свойств. За счет этого

повышается экологичность производства и достигается существенное снижение стоимости готовой продукции.

### Выводы.

1. Разработаны рецептура и технология получения масло-бензостойкого ДТЭП на основе крупнотоннажных отечественных нитрильных каучуков и полиолефинов (ПЭВП, ПП). Установлено, что наилучший комплекс свойств ДТЭП достигается при частоте вращения роторов 90-100 об/мин, продолжительности динамической вулканизации на 3-5 мин превышающей максимум крутящего момента и температуры смешения на 20-30<sup>0</sup>С превышающей температуру плавления термoplastа.

2. Разработана эффективная вулканизирующая система в процессе "динамической" вулканизации.

3. С целью повышения совместимости нитрильного каучука с полипропиленом и улучшения физико-механических свойств впервые осуществлена модификация полипропилена полиэфиром эндаикового ангидрида, в результате чего физико-механические и эксплуатационные свойства синтезированных ДТЭП увеличились на 30-50%.

4. Изучены структура и морфология синтезированных ДТЭП в зависимости от соотношения и природы смешиваемых полимерных пар, условий смешения, функционализации полипропилена. Установлена взаимосвязь структуры с физико-механическими и эксплуатационными свойствами ДТЭП.

5. Показано, что разработанные ДТЭП на основе СКН-ПЭВП и СКН-ППм характеризуются хорошими физико-механическими показателями, не меняющимися при многократной переработке, высокой маслобензостойкостью. По общему комплексу свойств они превосходят резины на основе нитрильного каучука и могут применяться для изготовления резинотехнических изделий стойких к действию жидких агрессивных сред в широком интервале температур.

Разработанные композиции прошли успешные промышленные испытания в НПО "Казанский завод СК".

Основное содержание диссертационной работы отражено в следующих публикациях:

1. Набиуллин Р.Р., Габдрашитов Р.Р., Вольфсон С.И. Структура и свойства термопластичных резиновых композиций, получаемых на основе полимеров, производимых в России. // Тезисы докл. на Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". – Саратов. –1997. –с.322-323.

2. Набиуллин Р.Р., Бухаров С.В., Вольфсон С.И. Получение динамических термоэластопластов на основе бутадиен-нитрильных каучуков и модифицированного полипропилена. // Тез. докл. на 9-ой Междунар. конф. молодых ученых "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений". –Казань. –1998. –с123.

3. Вольфсон С.И., Набиуллин Р.Р., Габдрашитов Р.Р. Разработка новых композиционных материалов с энерго- и ресурсосберегающей технологией их получения и переработки. // Тез. докл. Пятая юбилейная Российская научно-практическая конференция резинщиков. –Москва. –1998. –с.329-331.

4. Набиуллин Р.Р., Габдрашитов Р.Р., Вольфсон С.И. Получение и свойства динамически вулканизованных термоэластопластов. // Вестник Казан. технолог. универ. –1998. -№2. –с.108-112.

5. Вольфсон С.И., Габдрашитов Р.Р., Набиуллин Р.Р. Изучение возможности использования девулканизованных резиновых отходов в производстве динамических и смесевых термоэластопластов. // Тез. докл. 5-ая юбилейная Российская научно-практич. конф. резин. –Москва. –1998. –с.421.

6. Volfson S.I., Gabdrashitov R.R., Nabiullin R.R. Recipe and Properties of Thermoplastic Rubber Compositions on the Base of Polymers. // Polymerwerkstoffe'98. –Germany. Merseburg. 23-25 September. –1998. –p.201-209.

7. Gabdrashitov R.R., Nabiullin R.R., Volfson S.I. The Influence of Recipe-Technological Parameters on Structure and Morphology of Dynamic Thermoelastoplastics. // European Conference on Macromolecular Physics. Morphology and Micromechanics of Polymers. –Germany. Merseburg. –1998. –p.259-260.

8. Мусин И.Н., Кимельблат В.И., Набиуллин Р.Р., Вольфсон С.И., Связь структуры со свойствами полимерных композиций и динамических термоэластопластов. // Strength, Durability and Stability of Materials and Structures SDSMS-99. –Литва (Панавежес). –1999.-с.114-116.

9. Volfson S.I., Kimelblat V.I., Nabiullin R.R., Musin I.N. Relation of Mechanical Properties of Thermoplastic Elastomers Compositions and Vulcanizates with Molecular and Rheological Properties of Polymers. // 6 European Symposium on Polymer Blends. –Mainz. –1999. –с.77-78.

10. Вольфсон С.И., Набиуллин Р.Р., Самуилов Я.Д. Модификация полипропилена для улучшения совместимости смешиваемых фаз, при получении маслобензостойких динамических термоэластопластов. // Депонир. ВИНТИ. –1999. -№2705-В99.

11. Вольфсон С.И., Набиуллин Р.Р., Габдрашитов Р.Р. Структура и свойства полимерных композиционных материалов, получаемых методом динамической вулканизации. // Механика композиционных материалов и конструкций. –1999. –т.5. -№4. –с.17-32.

Заказ № 14

Спонсор  Р.Р.Набиуллин

Офсетная лаборатория КГТУ

Тираж 80 экз.

420015, г.Казань, К.  
Маркса, 68